OPEN JOURNAL SYSTEMS
ISSN: 2595-4431

Revista Brasileira de Meio Ambiente, v.10, n.2. 058-077 (2022)

Revista Brasileira de Meio Ambiente

Revista Brasileira de Meio Ambiente

Produção e caracterização de biocarvão a partir de diferentes fontes de biomassa vegetal: aproveitamento de resíduos arbóreos e agrícolas sem destinação apropriada

Daniel Hanke [1]*, Shirley Grazieli da Silva Nascimento [2], Deborah Pinheiro Dick [3] Mariana Rockenbach de Ávila [4], Clenio Nailto Pillon [5]

[1]Professor Adjunto da Universidade Federal do Pampa, campus Dom Pedrito, RS, Brasil. *E-mail: danielhanke@unipampa.edu.br
[2]Professora Adjunta da Universidade Federal do Pampa, campus Dom Pedrito, RS, Brasil.
[3]Professora Titular da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
[4]Pesquisadora colaboradora via FAPEG na Embrapa Clima Temperado, Pelotas, RS, Brasil.
[5]Pesquisador na Embrapa Clima Temperado, Pelotas, RS.

Histórico do Artigo: Submetido em: 30/09/2021 – Revisado em: 17/11/2021 – Aceito em: 18/02/2022

R E S U M O
O biocarvão é o produto sólido obtido através da pirólise de materiais orgânicos com a finalidade de aplicação ao solo. Os objetivos desse trabalho foram: i) desenvolver um reator de pirólise de baixo custo; ii) avaliar a eficiência do reator na pirólise de diferentes tipos de biomassa e; iii) caracterizar os atributos químicos, físicos e físico-químicos dos biocarvões. Os biocarvões foram produzidos a partir de resíduos da arborização urbana (limoeiro e figueira), bagaço de uva e casca de arroz, em pirolisador com capacidade de 9,42 dm3. Foram utilizadas duas temperaturas de pirólise (400 e 550 ºC) durante o período de três horas. Os materiais foram caracterizados em relação aos seguintes atributos: i) teor de C e N; ii) composição química por FTIR; iii) pH (H2O e KCl); iii) área superficial específica; iv) condutividade elétrica; v) capacidade de retenção de água e; vi) teores totais de Ca^{+2}, $Mg+^{2}$, K^{+}, Al^{+3}, Fe^{+3}, Mn^{+4} e P. Os dados foram descritos estatisticamente e submetidos à Análise de Componentes Principais. A pirólise aumentou a aromaticidade dos materiais, resultando em produtos potencialmente mais recalcitrantes e reativos do que as biomassas originais. As diferenças na dinâmica de transformação do material são dependentes da temperatura de pirólise, sendo que para o bagaço de uva e casca de arroz a alteração estrutural e elementar foi mais sensível à variável temperatura do que para os resíduos de limoeiro e figueira. Os biocarvões produzidos em temperatura de 550 ºC apresentaram maior aromaticidade e teor nutricional do que os materiais produzidos em 400 ºC.
Palavras-Chaves: Aromático, Carbono, Espectroscopia de infravermelho, Nutrientes, Pirólise.

Biochar production and characterization from different sources of plant biomass: use of wood and agricultural residues without proper destination

A B S T R A C T
Biochar is the solid product obtained through the organic materials pyrolysis for soil application. The objectives of this work were: i) development of a low-cost pyrolysis reactor; ii) evaluate the reactor efficiency in pyrolysis of different biomass types; iii) characterize the chemical, physical and physical-chemical attributes of biochars. Biochars were produced from residues of urban afforestation (Lemon and Ficus tree), grape marc and rice husks, in a pyrolyzer with a capacity of 9.42 dm3. Two pyrolysis temperatures (400 and 550 ºC) were used during the three-hour period. The materials were characterized in relation to the following attributes: i) C and N content; ii) chemical composition by FTIR; iii) pH (H2O and KCl); iii) specific surface area; iv) electrical conductivity; v) water hold capacity and; vi) total contents of Ca^{+2}, Mg^{+2}, K^{+}, Al^{+3}, Fe^{+3}, Mn^{+4} and P. The data were described statistically and applied to Principal Component Analysis. Pyrolysis increased the aromaticity of the materials, resulting in potentially more recalcitrant and reactive products than the original biomasses. The differences in the transformation dynamics of the material are dependent on the pyrolysis temperature, and for grape marc and rice husks the structural and elementary changes were more sensitive to the temperature variable than for the residues of Lemon and Ficus. Biochars produced at a temperature of 550 ºC showed greater aromaticity and nutritional content than materials produced at 400 ºC.
Keywords: Aromatic, Carbon, Infrared spectroscopy, Nutrients, Pyrolysis.

Hanke, D., Nascimento, S.G.S., Dick, D.P., Ávila, M.R., Pillon, C.N., Santos, D.C. (2022). Produção e caracterização de biocarvão a partir de diferentes fontes de biomassa vegetal: aproveitamento de resíduos arbóreos e agrícolas sem destinação apropriada. **Revista Brasileira de Meio Ambiente**, v.10, n.2, p.58-77..


Direitos do Autor. A Revista Brasileira de Meio Ambiente utiliza a licença *Creative Commons* - CC Atribuição Não Comercial 4.0.

VISIT…

LANZAROTE
Caliente.com

1. Introdução

O termo biocarvão ou "biochar" (do grego bios = vida e do inglês char = carvão) foi proposto a partir dos estudos da matéria orgânica do solo (MOS) proveniente de paleossolos antrópicos amazônicos – "Terras Pretas de Índios" (Zhao et al., 2013; Chen et al., 2015; Zeng et al., 2015; Novotny et al., 2015). O biocarvão (BC) é utilizado para se definir o produto sólido que é obtido através da pirólise de materiais ligno-celulósicos com o objetivo de concentrar carbono (C) em uma forma mais resistente à degradação bioquímica (recalcitrância química), comparativamente a materiais naturais (in natura) (Hanke et al., 2020). Entre as finalidades desse material encontra-se a ampliação do potencial de estoque e imobilização do C orgânico no solo, bem como melhorar a qualidade produtiva de sistemas agrícolas, pecuários e florestais (Verheijen et al., 2010; Alho et al., 2012; Brewer et al., 2014). O BC não é utilizado como combustível, mas destina-se, essencialmente, à incorporação ao solo com a finalidade de melhorar suas propriedades físicas, químicas e biológicas. Dessa forma, surge a ideia do uso do BC como condicionador de solo, na tentativa de armazenar maior quantidade de água em corpos pedogênicos e, dessa forma, favorecer o cultivo de plantas, sobretudo sob condições semiáridas (Oliveira et al, 2013).

O BC é produzido a partir de biomassa mais homogênea sob condições controladas de temperatura e baixa disponibilidade de oxigênio, ao passo que a produção de carvão vegetal via queima natural ocorre sob condições não controladas de temperatura e disponibilidade de oxigênio, sendo o material composto por uma maior diversidade de espécies vegetais. A variação das condições de produção pode conferir maior heterogeneidade ao material pirogênico oriundo de queimadas naturais e artesanais (Spokas, 2010). As características do BC são altamente dependentes do tipo de biomassa pirolisada, do tempo de pirólise e, principalmente, da temperatura do processo. O C presente na estrutura do BC pode apresentar similaridade ao C proveniente dos processos de queima de vegetação, sobretudo no que se refere ao elevado teor de estruturas aromáticas.

A produção de BC a partir de diferentes fontes de biomassa e sua aplicação no solo têm se destacado na última década. A incorporação do BC ao solo apresenta, teoricamente, elevado potencial em aumentar a proporção do compartimento mais recalcitrante da MOS, o que se deve ao seu caráter mais aromático (Lehmann, 2007; Mangrich et al., 2011; Novotny et al., 2012). Outras vantagens da aplicação do BC têm sido citadas na literatura, tais como: i) melhoria da fertilidade do solo; ii) aumento da retenção de água; iii) agregação do solo e produtividade dos agroecossistemas; iv) diminuição da disponibilidade de metais pesados e; v) diminuição da emissão de gases de efeito estufa (Park et al., 2011; Petter et al., 2012; Wang et al., 2012; Basso et al., 2013). Em função dessas potencialidades, o uso do BC tem chamado a atenção de muitos pesquisadores nos últimos anos. A matéria prima utilizada para a produção de BC é bastante variável, desde resíduos arbóreos (podas), ossos e esterco de animais, sendo desejável a utilização de resíduos que ainda não possuem destinação (Mangrich et al., 2011; Novotny et al., 2012; Leal et al., 2015).

O emprego de resíduos provenientes de atividades agropecuárias na produção de BC é crescente no Brasil. Entretanto, ainda existe muito desconhecimento sobre a composição e as potencialidades dos produtos gerados pelo processo de pirólise, a partir de diferentes fontes de biomassa. O bagaço da uva (casca, semente e engaço) apresenta compostos ricos em grupamentos de C funcionalizados e, portanto, com alta bioatividade. Essa bioatividade pode ser útil para a formulação de BCs com elevada recalcitrância bioquímica, mas dotados de funções orgânicas e poros funcionais que são responsáveis pela retenção de água e nutrientes e imobilização de compostos xenobióticos. Além disso, essa biomassa é abundante durante o período da safra da uva e seu aproveitamento para essa finalidade pode configurar uma excelente estratégia no que se refere à ciclagem de nutrientes (Mangrich et al., 2011; Novotny et al., 2012) e aumento dos estoques de C no solo.

A casca de arroz, resíduo abundante na Campanha Gaúcha devido à expressão da rizicultura na região, caracteriza um passivo ambiental em função de dificuldades na correta destinação desse material e nos grandes volumes acumulados em locais inapropriados. Portanto, esse material também se apresenta com grande potencial para a produção de BC. A casca de arroz apresenta elevados teores de silício em sua composição molecular. Sendo assim, a pirólise desse material tem potencial para a produção de materiais que funcionem

como fonte de elementos úteis para o crescimento de plantas (Fabrica et al., 2020). Além dos resíduos provenientes da viticultura e da rizicultura, os resíduos provenientes de poda de árvores, oriundas de práticas adotadas na arborização urbana, não têm sido, na grande maioria das vezes, utilizados para qualquer finalidade produtiva, apresentando-se como um potencial para a pirólise e posterior aplicação de sistemas de produção agropecuária regionais.

A busca pela elaboração de protótipos de pirolisadores de baixo custo, e que possam ser utilizados em nível de propriedade rural, pode contribuir com o processo de autonomia da agricultura e pecuária familiar na região da Campanha. Dessa forma, resíduos que estejam disponíveis dentro da unidade de produção poderiam ser utilizados pelos próprios agricultores e pecuaristas para a produção de BC, com potencial de aplicação ao seu próprio sistema de produção.

Em função do tipo de material vegetal, bem como do tipo de reator de pirólise utilizado, podem ocorrer expressivas diferenças das características finais do BC. A motivação desse trabalho foi a de contribuir com o desenvolvimento de tecnologias referentesà utilização de resíduos (sem alocação determinada) bem como a estabilização do C orgânico em solos (Hanke, 2020), a partir de reator de pirólise confeccionado com baixo de custo de produção e que pudesse ser preconizado para a agricultura familiar, com o intuito de fortalecer a autonomia da pequena propriedade rural. Dessa forma, os objetivos desse trabalho foram: i) desenvolver um protótipo de reator de pirólise de baixo custo de produção; ii) avaliar a eficiência do reator para a produção de BC a partir de diferentes fontes de biomassa vegetal; iii) caracterizar os atributos químicos, físicos e físico-químicos dos BCs produzidos, com foco nas possíveis funcionalidades desses materiais no solo (controle da acidez, retenção de nutrientes e armazenamento de água).

2. Material e Métodos

Para a produção dos BCs foram utilizados quatro (04) tipos de biomassa vegetal, sendo essas: poda de limoeiro (*Citrus limon* L.) e figueira (*Ficus carica* L.) – proveniente da arborização urbana do município de Dom Pedrito / RS; bagaço de uva (*Vitis vinífera* L.) (casca, semente e engaço) – proveniente de zonas vitivinícolas da região da Campanha Gaúcha meridional e; casca de arroz (*Oriza sativa* L.) – oriunda de indústrias de beneficiamento de arroz localizadas no município de Dom Pedrito / RS. As formas de biomassa foram secas em estufa em temperatura de 105 ºC por 24 horas, sendo posteriormente moídas em moinho mecânico automático e peneiradas (10 mm). A pirólise desses compostos foi realizada sob condição de baixa concentração de oxigênio em pirolisador confeccionado com tonel metálico, com capacidade de volume da câmara pirolítica = 9,42 dm^3. Maiores informações sobre o pirolisador e sistema de funcionamento podem ser visualizadas na Figura 1.

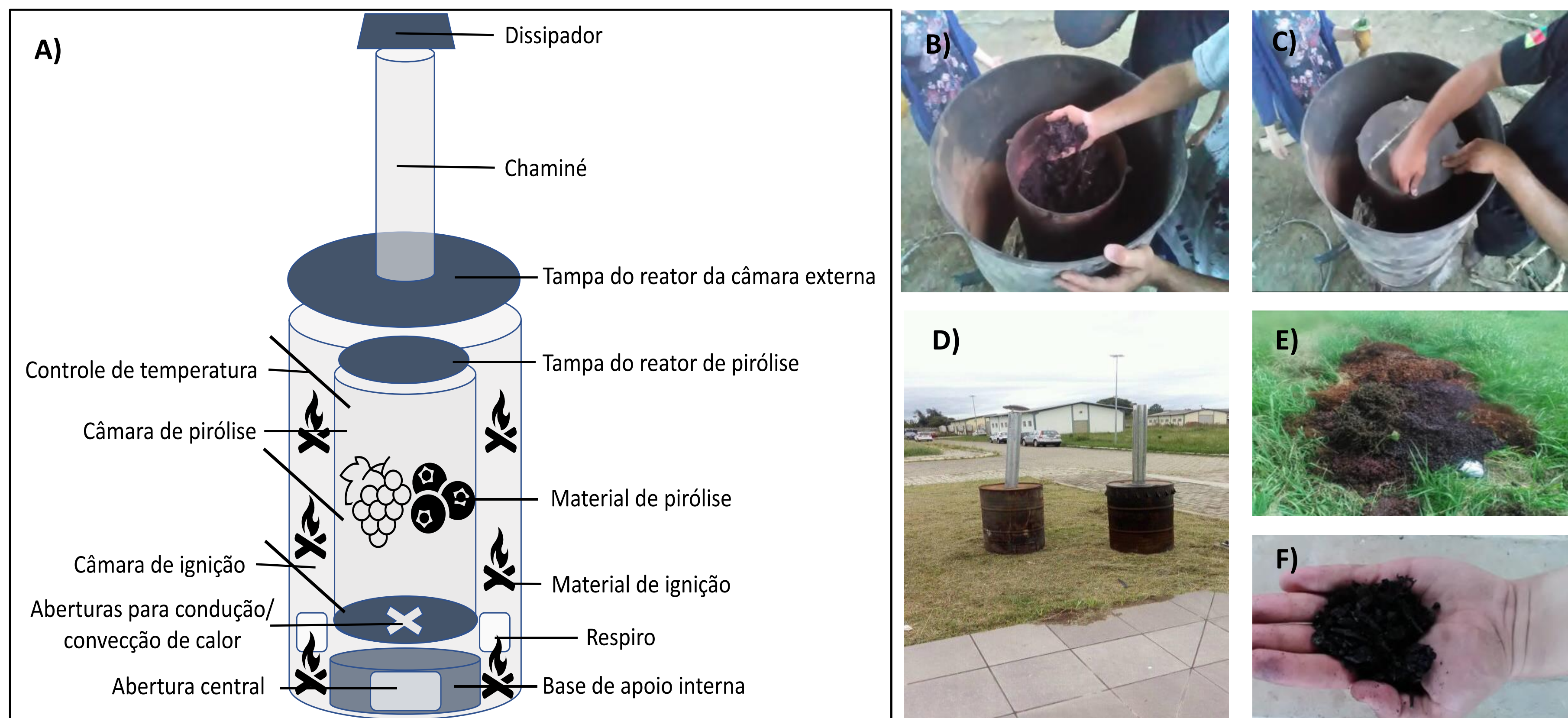
O processo pirolítico apresentou uma rampa de aquecimento de aproximadamente 30 minutos (temperatura inicial = 20 ºC até o atingimento da temperatura final), seguido por pirólise estável com temperatura final média mantida durante o período de 3 horas. Foram utilizadas duas temperaturas médias (finais), após a rampa de aquecimento, sendo essas: i) 400 ºC e; ii) 550 ºC. A temperatura média final foi mantida a partir do manejo de materiais combustíveis na câmara de ignição, sendo que as variações de temperatura foram controladas durante todo o processo (Figura 1). Após o preparo dos materiais, os BCs produzidos foram resfriados a temperatura ambiente, moídos em moinho mecânico automático, passados por peneira de malha de 2 mm e devidamente acondicionados em potes plásticos.

Posteriormente, foram determinados os teores de carbono (C) e nitrogênio (N) da biomassa e BCs por combustão seca em analisador elementar C/N (Vario El). Em seguida, foram calculados os seguintes parâmetros: i) relação C/N dos materiais e; ii) percentual (%) de C e N recuperados após a pirólise, que foi estabelecido por meio da relação entre o teor de C e N da massa da biomassa utilizada e dos teores desses elementos na massa final de BC produzido.

As amostras dos materiais (biomassa e BC) foram desmineralizadas empregando-se solução de Ácido

Fluorídrico (HF) 10 % (v/v); agitadas mecanicamente (2 h) e, posteriormente, centrifugadas por 10 min (força centrífuga relativa = 1050). O procedimento foi repetido seis vezes e, ao final, o resíduo sólido foi lavado três vezes com água destilada e secado em estufa a 50º C (Dick et al., 2003). As amostras desmineralizadas foram analisadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Shimadzu 8300), em pastilhas de Brometo de potássio (KBr) (1:100), empregando-se 32 "*scans*" e uma resolução de 4 cm^{-1} no intervalo espectral de 4000 a 400 cm^{-1}.

Figura 1 – Imagens relacionadas ao reator de pirólise e biomassa utilizada: A) Esquema da estrutura e partes do reator de pirólise; B) Imagem demonstrativa com material a ser pirolisado acondicionado no interior da câmara pirolítica (interna); C) imagem demonstrativa com câmara pirolítica tampada; D) Fotografia da vista externa do reator; E) Fotografia mostrando um dos tipos de biomassa utilizados no estudo (Bagaço de uva) e; F) Material pirolisado (Biocarvão).



Fonte: Os autores, 2021.

A atribuição das bandas de absorção foi realizada segundo Farmer (1974) e Tan (1996). A partir dos espectros de FTIR, foi calculado o índice de aromaticidade (IA) (Chefetz et al., 1996), em que $I_{C=C}$ é a intensidade de absorção em torno de 1.630 cm^{-1} e I_{C-H} é a intensidade de absorção em torno de 2920 cm^{-1}, após estabelecida a linha de base entre 1800 e 1500 cm^{-1} e entre 3000 e 2800 cm^{-1}. As intensidades relativas (IR) das principais bandas de absorção foram calculadas segundo Gerzabek et al. (2006), a partir da divisão da intensidade corrigida de um dado pico (2950, 1710, 1630, 1540, 1430, 1250 e 1075 cm^{-1}) pela soma das intensidades de todos os picos e multiplicada por 100%. Os parâmetros para a determinação das intensidades dos picos foram base1/pico/base2 (cm^{-1}): 3000/2950/2800; 1800/1710/1500; 1800/1630/1500; 1800/1540/1500; 1500/1430/900; 1500/1250/900 e 1500/1075/900.

Os valores de pH (H_2O deionizada e KCl 1 mol L^{-1}) foram determinados nas amostras de biomassa e BCs na proporção de 1:2,5 (5 mL de amostra sólida para 12,5 mL de solução). Em seguida foi calculado o ΔpH da seguinte forma: ΔpH = pH KCl – pH H_2O. Os teores totais dos elementos Ca^{+2}, Mg^{+2}, K^{+}, Al^{+3}, Fe^{+3}, Mn^{+4} e P foram obtidos após digestão úmida em sistema aberto, utilizando-se solução de ácido nítrico (HNO_3) + ácido perclórico ($HClO_4$) (proporção de volume = 3:1) e controle de temperatura de aquecimento até 250 ºC em bloco digestor, durante o período de 4 horas (Miyazawa et al., 1999). Após a extração os elementos Ca^{+2}, Mg^{+2}, Al^{+3}, Fe^{+3}, Mn^{+4} e P foram determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES Perkin Elmer), sendo o K^{+} determinado por fotometria de chama (Embrapa, 1997).

Para a determinação da capacidade de retenção de água (CRA), cerca de 2 g de cada tipo de biomassa e BC foram colocados sobre papel filtro adequadamente instalado ao fundo de funis de vidro presos a balões volumétricos (Hanke, 2020). Posteriormente, 50 g de água (com massa exatamente determinada) foram vertidos sobre as amostras de BC. Após 7 horas de drenagem o volume de água do balão volumétrico teve sua massa determinada. A CRA foi calculada com base na massa inicial de água, massa final de água e massa de BC utilizada (Hanke & Dick, 2017b). A área superficial específica (ASE) foi determinada, utilizando-se 1 g de material moído e passado em peneira de 0,25 mm, pelo método BET-N_2 (equipamento *Quantachrome, Quantasorb Surface Área Analyser*), utilizando uma mistura 30/70 dos gases N_2/He.

Por sua vez, a condutividade elétrica dos materiais (C.E.) foi determinada em extrato de água deionizada (proporção 1:10, m/v). Para isso 5 g de cada material foi colocada em frasco plástico com tampa, onde foi posteriormente adicionado 50ml de água deionizada. O recipiente foi tampado e colocado em agitador circular horizontal por 30 segundos a 220 rpm. Após a agitação, os recipientes foram deixados em repouso por 30 minutos, sendo esse procedimento repetido por um total de cinco (05) vezes. Em seguida, foi realizada a leitura do valore da C.E., por meio de condutivímetro de bancada (QUIMIS®, STD Q405M). Todos os atributos (químicos, físicos e físico-químicos) foram determinados em triplicatas para cada material analisado, com exceção dos estudos envolvendo FTIR.

Em seguida, foram calculados os parâmetros descritivos entre as replicatas amostrais (desvio padrão e média) para cada atributo/parâmetro, sendo a Análise de Componentes Principais (ACP) aplicados aos valores médios. Na ACP foi utilizada uma matriz de correlação (n x p) como medida de semelhança. Os resultados de ordenação obtidos foram submetidos ao "teste de reamostragem Bootstrap" (dez mil interações com reposição e $p < 0,05$) para averiguar a estabilidade probabilística dos padrões de dispersão entre variáveis e unidades amostrais.

3. Resultados e Discussão

3.1 **Teor de C e N da biomassa e biocarvões**

O teor de C e N variou, respectivamente, de 389,9 a 475,8 g kg^{-1} e de 8,99 a 33,44 g kg^{-1} nas fontes de biomassa e de 183,4 a 699,4 g kg^{-1} e 2,34 a 68,61 g kg^{-1} nos BCs (Tabela 1). O teor de C foi maior nos BCs do que na biomassa original, com exceção dos BCs produzidos a partir da casca de arroz e foi superior na temperatura de 550 ºC do que no BC 400 ºC (Tabela 1).

Tabela 1 – Atributos físicos, químicos e físico-químicos das biomassas utilizadas e biocarvões produzidos.

Material/Atributo	Poda de Limoeiro (*Citrus limon* L.)			Bagaço de uva (*Vitis vinífera* L.)			Poda de Figueira (*Ficus carica* L.)			Casca de arroz (*Oriza sativa* L.)		
	Biomassa	**BC 400 °C**	**BC 550 °C**	**Biomassa**	**BC 400 °C**	**BC 550 °C**	**Biomassa**	**BC 400 °C**	**BC 550 °C**	**Biomassa**	**BC 400 °C**	**BC 550 °C**
pH H_2O	5,3 ±0,0	9,1 ±0,0	9,8 ±0,0	5,9 ±0,0	9,3 ±0,1	9,4 ±0,0	5,5 ±0,0	9,6 ±0,1	9,8 ±0,0	4,9 ±0,2	10,2 ±0,1	11,5 ±0,0
pH KCl	5,0 ±0,0	9,6 ±0,1	10,4 ±0,1	5,4 ±0,0	9,3 ±0,0	9,3 ±0,0	5,2 ±0,0	10,3 ±0,1	10,6 ±0,0	4,7 ±0,1	10,3 ±0,0	11,7 ±0,0
ΔpH	-0,3 ±0,0	0,5 ±0,0	0,6 ±0,0	-0,5 ±0,0	0,0 ±0,0	-0,1 ±0,0	-0,3 ±0,0	0,7 ±0,1	0,8 ±0,0	-0,2 ±0,1	0,1 ±0,0	0,2 ±0,0
C.E. (µS cm^{-1})	2,8 ±0,1	5,8 ±0,2	7,2 ±0,6	4,1 ±0,2	6,8 ±0,0	8,3 ±0,2	2,1 ±0,1	4,4 ±0,1	6,8 ±0,5	4,9 ±0,2	17,2 ±0,4	22,8 ±0,2
CRA (%)	22,3 ±0,3	60,2 ±3,4	54,7 ±4,2	39,2 ±7,3	100,5 ±9,2	82,3 ±2,9	26,7 ±1,2	105,6 ±13,9	93,2 ±11,7	62,4 ±1,2	325,1 ±22,2	313,2 ±18,6
C (g kg^{-1})	475,8 ±4,8	513,0 ±11,2	583,2 ±31,2	389,9 ±22,2	673,7 ±9,1	699,4 ±6,9	467,8 ±18,2	567,3 ±28,7	612,2 ±18,2	414,8 ±13,9	183,4 ±13,1	293,9 ±13,3
N (g kg^{-1})	17,34 ±1,42	14,44 ±1,13	15,31 ±1,21	33,44 ±2,93	68,61 ±3,37	63,82 ±1,94	21,56 ±2,1	22,92 ±1,36	24,21 ±3,41	8,99 ±1,02	2,39 ±0,01	2,34 ±0,11
C/N	27,4 ±2,2	35,5 ±3,1	38,1 ±3,7	11,7 ±1,6	9,8 ±0,4	11,0 ±1,0	21,7 ±3,1	24,8 ±1,8	25,3 ±0,9	46,1 ±2,7	76,7 ±6,4	125,6 ±0,6
CR (%)	- -	53,4 ±1,8	62,5 ±2,2	- -	57,9 ±2,1	64,2 ±3,1	- -	49,3 ±1,1	53,2 ±2,3	- -	29,3 ±2,1	34,1 ±0,4
NR (%)	- -	57,6 ±2,1	53,2 ±1,5	- -	62,4 ±1,3	66,3 ±2,7	- -	47,2 ±1,0	49,3 ±3,1	- -	25,6 ±1,5	27,2 ±1,1
ASE m^2 g^{-1}	19,3 ±0,7	30,2 ±1,2	57,2 ±11,2	14,2 ±1,2	49,2 ±2,9	67,3 ±1,7	17,8 ±0,5	37,3 ±2,9	35,6 ±4,5	32,3 ±0,4	78,2 ±8,1	61,7 ±3,6
Ca^{+2} (g kg^{-1})	2,1 ±0,1	14,2 ±0,8	17,9 ±1,8	3,8 ±0,2	28,2 ±1,7	37,3 ±2,1	2,9 ±0,3	18,3 ±1,7	29,2 ±3,7	5,5 ±0,2	44,3 ±3,5	52,3 ±2,6
Mg^{+2} (g kg^{-1})	1,3 ±0,1	8,4 ±1,0	9,1 ±0,9	1,8 ±0,1	11,1 ±0,8	15,2 ±1,8	1,4 ±0,2	11,2 ±0,8	12,1 ±1,1	2,8 ±0,0	23,2 ±0,3	29,7 ±2,5
K^+ (g kg^{-1})	5,1 ±0,2	32,1 ±2,9	34,7 ±3,2	6,9 ±0,6	41,2 ±3,4	51,2 ±4,1	4,6 ±0,2	18,9 ±2,3	31,9 ±1,3	8,1 ±0,4	69,2 ±6,6	86,3 ±3,1
Mn^{+4} (mg kg-1)	112 ±11	58 ±8	46 ±7	98 ±11	67 ±9	41 ±4	157 ±18	41 ±6	32 ±4	182 ±17	73 ±4	88 ±3
Fe^{+3} (mg kg^{-1})	1728 ±39	1689 ±111	1467 ±73	1098 ±48	883 ±34	851 ±44	1523 ±103	1534 ±77	1344 ±112	683 ±24	776 ±27	402 ±22
Al^{+3} (g kg-1)	0,31 ±0,2	2,3 ±0,2	2,1 ±0,1	0,2 ±0,0	1,8 ±0,2	1,4 ±0,1	0,5 ±0,1	3,5 ±0,4	2,8 ±0,2	0,7 ±0,1	5,2 ±0,2	5,2 ±0,1
P (g kg^{-1})	5,3 ±0,4	13,4 ±0,8	17,2 ±1,4	9,2 ±0,1	21,3 ±2,4	27,5 ±3,1	4,8 ±0,1	11,2 ±1,2	17,7 ±0,8	2,9 ±0,0	2,1 ±0,2	1,9 ±0,3

*Obs: pH H_2O = pH determinado em água deionizada; pH KCl = pH determinado em solução de KCl (1 mol L^{-}); ΔpH = pH KCl - pH H_2O; C.E. = condutividade elétrica do material, determinada em água deionizada; CRA = capacidade de retenção de água; C = teor de C orgânico; N = teor de nitrogênio total; C/N = razão C/N; CR = % de C recuperado após o processo pirolítico; NR = % de N recuperado após o processo pirolítico; ASE = área de superfície específica determinado em atmosfera inerte de N_2 (método BET); Ca^{+2}, Mg^{+2}, K^+, Mn^{+2}, Fe^{+2}, Al^{+3} = teores totais de Calcio, Magnésio, Potássio, Manganês, Ferro e Alumínio determinados por ICP-MS após digestão ácida (a quente) em solução concentrada de H_2SO_4; P = teor de P total determinada por colorímetria, após digestão ácida (a quente) em solução concentrada de H_2SO_4; Biomassa = formas de biomassa vegetal utilizadas (Limoeiro; Bagaço de uva, Figueira e casca de Arroz); BC 400 °C = biocarvão produzido com temperatura de 400 °C, durante 3 horas; BC 550 °C = biocarvão produzido com temperatura de 550 °C, durante 3 horas.

Esse fato pode ser explicado pala maior recuperação de C (CR) em temperaturas de pirólise maiores, o que possivelmente está relacionado ao aumento da proporção de grupos aromáticos no BC (discutido posteriormente). Entre os tipos de biomassa os maiores teores de C foram observados no BC produzido a partir do bagaço de uva, seguidos por figueira > limoeiro > casca de arroz (Tabela 1). Esse resultado ressalta a variação da composição carbonosa promovida pelas variações nos tipos de biomassa vegetal, ou seja, o tipo de material original exerce controle sobre a concentração de C no produto final.

O teor de N nos BCs variou na mesma ordem observada para o C (bagaço de uva > figueira > limoeiro > casca de arroz) (Tabela 1). Entretanto, entre as duas diferentes temperaturas de pirólise, o teor de N foi maior para o BC 400 ºC para o bagaço de uva e casca de arroz, ao passo de que para a figueira e limoeiro o maior teor de N foi verificado para o BC 500 ºC, similar ao comportamento do C (Tabela 1). O CR e NR apresentaram valores similares, indicando que a dinâmica desses elementos durante a pirólise da biomassa não apresenta variações expressivas.

Em geral, a relação C/N aumentou nos BCs comparativamente às formas de biomassa vegetal, sendo superior na temperatura de 550 ºC (Tabela 1). Esse fato indica que, em maiores temperaturas, ocorre uma maior complexificação da estrutura do material, tornando-o potencialmente mais recalcitrante (conforme discutido posteriormente). Resultados similares já foram observados por outros autores (Seye et al., 2003; Brum, 2007; Paula et al., 2011; Santos et al., 2012; Couto et al., 2013; Couto et al., 2015).

3.2 **Composição química espectral da biomassa e biocarvões por FTIR**

As principais bandas de absorção observadas nos espectros de FTIR foram: 3420 cm-1, atribuída ao estiramento O-H em ligação de H; duas bandas em 2950 e 2840 cm-1, atribuídas ao estiramento C–H de alifáticos; 1710 cm-1, atribuída ao estiramento C=O de carboxila; 1630 cm-1, atribuída à vibração C=C de grupos aromáticos; 1550 cm-1, referente à deformação N–H e ao estiramento C=N; 1245 cm-1, devido ao estiramento C-O e à deformação OH do grupo carboxílico e 1075 cm-1, atribuída à ligação C–O de carboidratos (Figura 2). A morfologia espectral foi semelhante à observada por outros autores em BCs produzidos a partir de materiais ligno-celulósicos (Castro, 2003; Ibrahim et al., 2010; Couto et al., 2015; Veiga et al., 2017).

A IR dos grupamentos alifáticos (IR2950-2880) variou de 3,4 a 6,4 %, sendo menor nos BCs do que na biomassa original e decrescendo com o aumento da temperatura de pirólise (Figura 2 e Tabela 2). Esse resultado se deve, provavelmente, à maior concentração de hidrocarbonetos na estrutura da biomassa original, sobretudo de alcanos e alcenos presentes na estrutura vegetal, bem como na suberina dos materiais arbóreos utilizados. Com o aumento da temperatura de pirólise, ocorre quebra das cadeias lineares de C, ocasionando a diminuição da proporção de grupos alifáticos no material.

A IR dos grupos carboxílicos (IR1710) variou de 8,9 a 22,9 %, aumentando da biomassa original para os materiais pirolisados e, no geral, também se observou um pequeno aumento da proporção desses grupamentos com o aumento da temperatura de pirólise (Figura 2 e Tabela 2). Esse resultado, combinado à diminuição da proporção dos grupos alifáticos (C-alquil, IR2950-2880), sugere que a pirólise da biomassa é capaz de aumentar a o grau de funcionalidade do material, resultando em maior capacidade de troca de íons, complexação de metais e adsorção de água à superfície com sítios ionizados.

A IR dos grupos aromáticos (IR1630) apresentou variação de 17,6 a 29,5 %, sendo observado expressivo aumento da proporção dessas estruturas com o processo pirolítico, o que também foi evidenciado com o aumento do Índice de Aromaticidade (IA, I1630/I2950-2880) (Figura 2 e Tabela 2). Entre as duas temperaturas utilizadas a maior proporção de grupos aromáticos foi verificada na temperatura de 550 ºC (Figura 2 e Tabela 2). Assim, o aumento do conteúdo aromático sugere um incremento da estabilidade bioquímica do BC (Nelson & Cox, 2002; Hanke & Dick, 2017a), sendo que a aplicação desse material ao solo pode condicionar uma ampliação das taxas de imobilização do C, contribuindo com a mitigação das perdas desse elemento via decomposição microbiana.

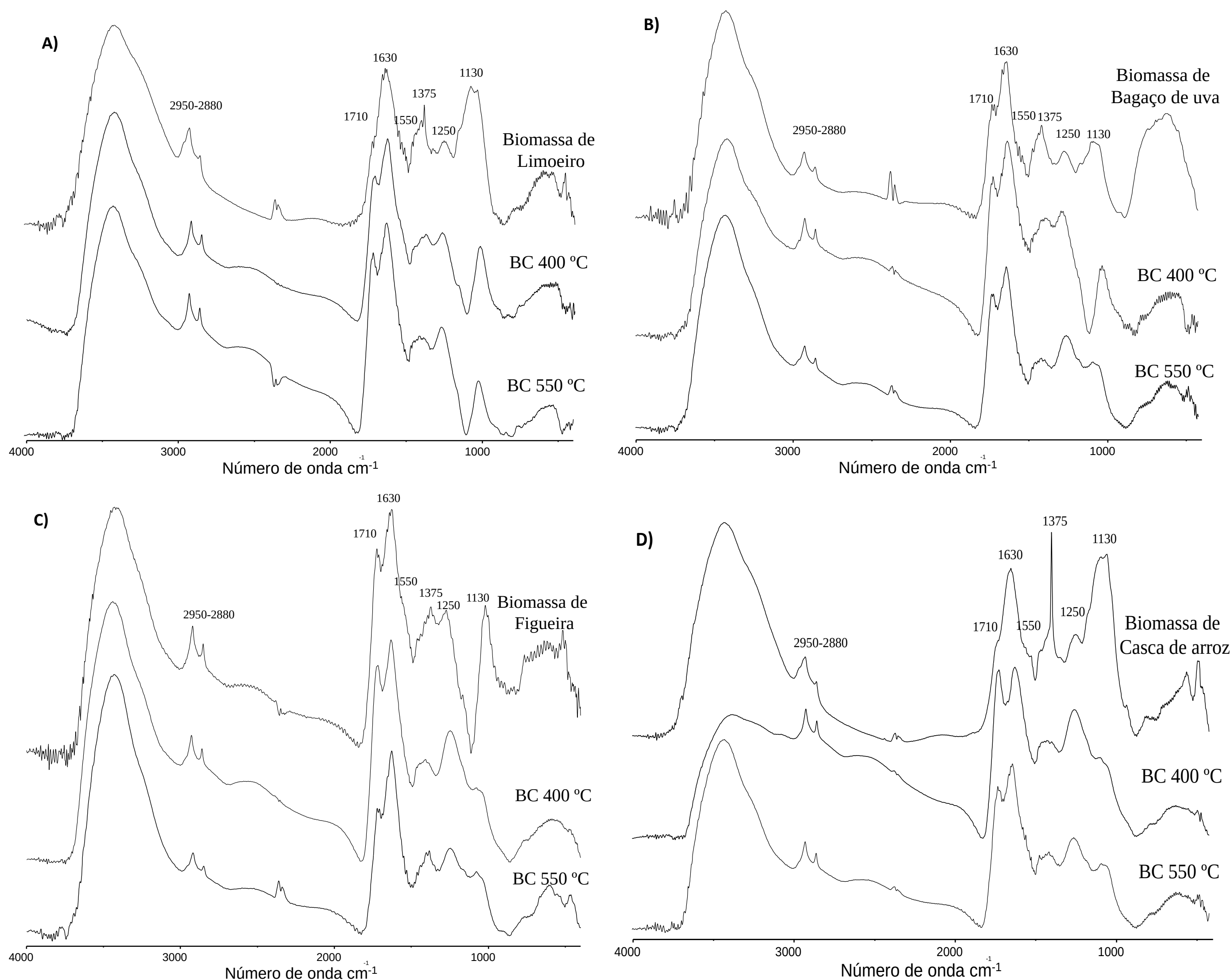
Tabela 2 – Intensidades relativas das regiões espectrais relativas aos grupamentos químicos dos materiais, determinadas por FTIR.

Material / Região espectral		Poda de Limoeiro (*Citrus limon* L.)			Bagaço de uva (*Vitis vinífera* L.)			Poda de Figueira (*Ficus carica* L.)			Casca de arroz (*Oriza sativa* L.)		
Grupamento	**IR**	**Biomassa**	**BC 400 °C**	**BC 550 °C**	**Biomassa**	**BC 400 °C**	**BC 550 °C**	**Biomassa**	**BC 400 °C**	**BC 550 °C**	**Biomassa**	**BC 400 °C**	**BC 550 °C**
		%											
C-alquil	$IR_{2950-2880}$	6,4	5,0	4,6	4,0	3,9	3,7	4,5	4,0	3,4	3,7	4,7	4,0
Carboxilas (estiramento)	IR_{1710}	8,9	20,1	22,9	17,4	19,4	22,1	18,9	22,5	19,2	10,1	22,0	22,2
Aromáticos	IR_{1630}	22,3	26,4	28,0	23,5	23,9	27,9	22,5	26,0	29,5	17,6	22,7	26,2
Nitrogenados	IR_{1550}	15,3	14,5	13,7	17,4	15,6	11,8	14,3	12,5	12,3	12,2	10,7	11,1
Metila	IR_{1375}	14,6	11,9	12,0	14,1	13,9	11,0	13,1	11,5	13,7	16,0	12,7	11,9
Carboxilas (deformação)	IR_{1250}	12,1	11,9	13,1	10,1	15,0	15,4	12,7	15,0	13,7	16,0	16,7	14,3
C-O-alquil	IR_{1130}	20,4	10,1	5,7	13,4	8,3	8,1	13,9	8,5	8,2	24,5	10,7	10,3
IA	$IR_{1630}/IR_{2950-2880}$	3,5	5,3	6,1	5,8	6,1	7,6	5,0	6,5	8,6	4,7	4,9	6,6

*Obs: C-alquil = estruturas alifáticas lineares (CH_2-CH_2); Carboxilas = grupos carboxílicos estruturais (COOH); Aromáticos = estruturas aromáticas estruturais (C=C); Nitrogenados = grupos nitrogenados estruturais (C-N); Metila = grupos metílicos terminais (-CH_3); C-O-alquil = estruturas do tipo carboidrato (C-O); IA = índice de aromaticidade, obtido pela relação $IR_{1630}/IR_{2950-2880}$, IR = intensidade relativa; Biomassa = formas de biomassa vegetal utilizadas (Limoeiro; Bagaço de uva, Figueira e casca de Arroz); BC 400 °C = biocarvão produzido com temperatura de 400 °C, durante 3 horas; BC 550 °C = biocarvão produzido com temperatura de 550 °C, durante 3 horas.

A proporção dos grupos nitrogenados (IR1550) tendeu a um suave decréscimo com a pirólise dos materiais em relação à biomassa original (Figura 2 e Tabela 2). Esse resultado sugere que durante a produção, o N seja preferencialmente perdido em comparação ao C. Entretanto, o decréscimo de N nos BCs foi mínimo em relação ao material original, indicando que, mesmo havendo perdas desse elemento, o possível aumento da recalcitrância química dos grupos nitrogenados no BC possa ser vantajoso em termos da cinética de liberação desse elemento nutriente ao solo, após sua aplicação. Para confirmar esse efeito outros estudos, com foco na mineralização do N, são ainda necessários.

Figura 2 - Espectros de FTIR dos tipos de Biomassa vegetal e biocarvões produzidos: A) Poda de Limoeiro; B) Bagaço de uva; C) Figueira e; D) Casca de arroz.



Por sua vez, a IR dos grupos do tipo carboidrato (C-O-alquil, IR1130) apresentou substancial decréscimo com a pirólise das formas de biomassa (Figura 2 e Tabela 2). Esse resultado era esperado, uma vez que as estruturas do tipo carboidrato são reconhecidas por sua elevada labilidade e sensibilidade térmica. Dessa forma, durante o processo pirolítico os açúcares são parte perdidos e parte potencialmente convertidos a outros tipos de estrutura, mais estáveis termodinamicamente.

Em geral, a pirólise dos materiais ocasionou aumento da aromaticidade e da proporção dos grupos carboxílicos, bem como uma diminuição do caráter alifático da biomassa, resultando em um potencial incremento da recalcitrância bioquímica e da reatividade superficial.

3.3 Atributos químicos, físicos e físico-químicos dos biocarvões

O pH em H_2O variou de 9,1 a 11,5 e o pH determinado em solução de KCl (1 mol L^{-1}) variou de 9,4 a 11,7, aumentando, no geral, na ordem: bagaço de uva < poda de limoeiro < poda de figueira < casca de arroz (Tabela 1). O pH, independente do meio de determinação, foi sempre maior no BC produzido a 550 ºC do que a 400 ºC (Tabela 1). Esses resultados sugerem que: i) os diferentes valores de pH observados são dependentes da diferença de composição química entre os materiais (tanto dos compostos orgânicos, como da concentração de cátions de caráter alcalino) e; ii) o aumento da temperatura de pirólise tem efeito na diminuição da atividade dos íons H^+, provavelmente em relação a diminuição da concentração dos grupos carboxílicos e aumento da aromaticidade estrutural (discutido posteriormente). Comparativamente ao pH dos tipos de biomassa (variação de 4,9 a 5,9 em água e de 4,7 a 5,4 em solução de KCl 1 mol L^{-1}), o pH do BC apresentou expressivo aumento, o que se deve, provavelmente, ao aumento da concentração de fases oxídicas durante o processo de pirólise. Esse fato ressalta a capacidade do processo de pirólise na alcalinização durante a produção do material carbonizado.

Geralmente, os BCs são de natureza alcalina e, portanto, podem em condições específicas de solo e material utilizado, elevar o pH do solo reduzindo a acidez (Jin et al., 2016). O aumento do pH influencia a disponibilidade dos nutrientes, atuando tanto sobre a formação e natureza das cargas da superfície dos colóides, bem como sobre a hidrólise e dissolução de fases metálicas. Por exemplo, em solos ácidos (<pH 4) formam-se compostos insolúveis de fosfato de alumínio e de ferro. Sendo o pH do "biochar" de neutro a básico, a sua adição ao solo irá aumentar o pH do mesmo, suprimindo a toxicidade de alguns nutrientes, como o caso do Al^{3+}, induzindo também a adsorção na superfície de quelatos que poderiam precipitar com o Al^{+3} e Fe^{+3} em solos ácidos. O efeito indireto do aumento de pH é o aumento da biodisponibilidade de nutrientes, sendo que a presença de sais alcalinos remanescentes do material original também pode contribuir para o elevado pH determinado nos BCs (Lehmann & Joseph, 2009).

O ΔpH, calculado pela subtração do valor do pH em KCl 1mol L^{-1} do valor do pH determinado em água deionizada, apresentou sempre valores negativos para os tipos de biomassa, com variação de -0,3 a -0,5 (Tabela 1). Esses valores indicam predominância de cargas negativas na superfície da biomassa original (valores negativos revelam maior extração de H^+ pela solução em KCl 1 mol L^{-1} do que grupos OH^-, relativamente ao pH em H_2O e valores nulos indicam pH igual ao ponto de carga zero - PCZ). Entretanto, com a pirólise da biomassa, os valores de ΔpH tenderam a subir, atingindo valores positivos, o que resulta na predominância de formação de cargas positivas na superfície dos BCs. Esse fato indica que a funcionalização de superfície dos BC pode interagir tanto com cátions, por meio dos grupos carregados negativamente (capacidade de troca catiônica - CTC) e ânions por meio de grupos aminados e/ou protonados (capacidade de troca aniônica - CTA). Dessa forma, os fenômenos de sorção a nível de superfície podem ser importantes na retenção de nutrientes catiônicos e aniônicos.

A CE dos BC foi sempre superior na maior temperatura de pirólise, variando de 4,4 a 17,2 µS cm^{-1} na pirólise a 400 º C e de 6,8 a 22,8 µS cm^{-1} em 550 º C (Tabela 1). Esse resultado indica que, com o aumento da temperatura de pirólise, ocorre uma maior disponibilização de íons no material, o que representa uma provável

maior disponibilidade de nutrientes. Em geral, esse resultado é suportado pelos maiores teores totais observados para os macronutrientes determinados (Ca^{+2}, Mg^{+2}, K^{+} e P), que serão discutidos posteriormente (Tabela 1). Importante salientar que, como esperado, a CE foi expressivamente superior nos BC do que na biomassa original.

A CRA variou de 54,7% a 325,1%, crescendo na ordem: limoeiro (54,7 e 60,2 % para 400 e 500 ºC, respectivamente) < bagaço de uva (82,3 e 100,5 % para 550 e 400 ºC, respectivamente) < figueira (93,2 e 105,6% para 550 e 400 ºC, respectivamente) < casca de arroz (313,2 e 325,1% para 550 e 400 ºC, respectivamente). Esses resultados mostram que esses materiais possuem capacidade de aumentar o potencial do solo em reter água. A CRA desses materiais é resultado da produção de poros estruturais durante a pirólise, bem como do aumento dos grupos funcionais (carboxílicos e hidroxílicos) responsáveis pela adsorção. Por outro lado, a expressiva diferença observada entre os extremos confirma que as funções hidráulicas que um determinado BC pode desempenhar são dependentes do tipo de biomassa utilizada. Sendo assim, diferentes biomassas podem ser utilizadas para a produção de BCs com funções distintas. Como observado, a CRA foi sempre inferior na temperatura de 550 ºC do que na temperatura inferior de pirólise. Esse fato pode ser explicado pela maior aromatização e menor funcionalização da estrutura ocasionada pela pirólise a 550 ºC, o que sugere que com o incremento de temperatura ocorre maior condensação e menor substituição hidrofílica do BC, tornando o material relativamente mais hidrofóbico.

A ASE dos BCs variou de 30,2 a 78,2 $m^2\ g^{-1}$, sendo sempre superior aos valores observados para a biomassa original (que variou de 14,2 a 32,3 $m^2\ g^{-1}$) (Tabela 1). Com o aumento da temperatura de pirólise, também foi verificado um aumento da ASE nos BCs produzidos a partir da poda do limoeiro e do bagaço de uva, ao passo de que nos BCs produzidos a partir de resíduos de figueira e da casca de arroz, foi observado um decréscimo da ASE na maior temperatura (Tabela 1). Em relação aos dados de CRA, os resultados de ASE sugerem que, com o aumento da aromatização com maior temperatura de pirólise, os poros do material podem apresentar superfícies de caráter mais hidrofóbico que possuem menor afinidade por compostos polares. Dessa forma, mesmo que em dois dos BCs tenha sido observado um aumento da ASE em 550 ºC, isso não determina a afinidade dos materiais em reter maior teor de água, comparativamente às mesmas biomassas pirolisadas a 400 ºC (Tabela 1). Assim, materiais carbonizados em diferentes temperaturas podem apresentar funções distintas no solo, mesmo que produzidos a partir da mesma fonte de biomassa. Em outras palavras: um material pode ser mais resistente à decomposição microbiana em função de ser mais aromático e hidrofóbico, ao passo que outro material, proveniente da pirólise da mesma biomassa, pode ser mais funcionalizado e, consequentemente, deter maior CRA, porém menos resistente à degradação pelos organismos heterotróficos.

Os teores totais dos macronutrientes essenciais Ca^{+2}, Mg^{+2}, K^{+} e P, determinados nas amostras de BC, variaram, respectivamente, de 14,2 a 52,3 g kg^{-1}, de 8,4 a 29,7 g kg^{-1}, de 32,1 a 86,3 g kg^{-1} e de 1,9 a 27,5 g kg^{-1} (Tabela 1). No geral, os teores desses elementos foram expressivamente superiores nas amostras de BC, comparativamente às amostras de biomassa, com única exceção para o elemento P nos BCs produzidos a partir da casca de arroz (Tabela 1). Para o Ca^{+2} e Mg^{+2} os teores totais cresceram, entre os BCs, na seguinte ordem: limoeiro < figueira < bagaço de uva < casca de arroz (Tabela 1). Para o K^{+} observou-se tendência similar, com variação dos teores na seguinte ordem: figueira < limoeiro < bagaço de uva < casca de arroz. Por sua vez, o P variou na ordem: casca de arroz < figueira < limoeiro < bagaço de uva (Tabela 1). Entre as temperaturas, os teores desses elementos foram maiores para o BC a 550 ºC do que em 400 ºC, com exceção para o P no BC produzido a partir da casca de arroz (Tabela 1). Esses resultados estão em acordo com os teores totais observados por outros autores (Protásio et al., 2013; Veiga et al., 2017).

As variações nos teores desses elementos entre os BCs resultam das variações na composição da própria biomassa, uma vez que a mesma tendência foi observada para a composição nutricional entre as fitomassas utilizadas na pirólise (Tabela 1). Dessa forma, a capacidade de extração e alocação desses elementos pelos diferentes grupos de plantas criam as variações de concentração macronutricional nos materiais pirolisados. Já as variações observadas entre as diferentes temperaturas de pirólise se devem, possivelmente, à maior

incorporação desses elementos no BC a 550 ºC do que em 400 ºC, ou seja, no BC a 550 ºC ocorre maior taxa de recuperação dos elementos da biomassa original. É possível que a maior condensação desse material, que ocorre em temperatura mais elevada, seja capaz de aprisionar esses nutrientes dentro de compartimentos estruturais do BC.

Importante ressaltar que, mesmo que o BC a 550ºC apresente maior concentração macronutricional, sua provável maior recalcitrância bioquímica (mais aromático e hidrofóbico) torna a taxa de degradação mais lenta quando incorporado ao solo, levando a um retardo da disponibilização desses elementos ao sistema. Porém, outros trabalhos que foquem na avaliação da cinética da degradação desses BCs são necessários para a compreensão do efeito da aplicação desses materiais sobre os níveis de fertilidade química do solo.

Nos BCs, os teores totais de Al^{+3} foram expressivamente inferiores quando comparados aos teores de Ca^{+2}, Mg^{+2}, K^{+} e P, e variaram na ordem: bagaço de uva < limoeiro < figueira < casca de arroz (Tabela 1). Assim como o observado para os macronutrientes, o teor de Al^{+3} foi maior no BC produzido a 550 ºC do que a 400 ºC, ressaltando em maior capacidade de incorporação desse elemento em temperaturas maiores de pirólise (Tabela 1). As concentrações de Al^{+3} também acompanham as variações desse elemento na biomassa original, sendo que a menor participação desse elemento na composição do BC, relativamente a dos nutrientes discutidos anteriormente, é interessante, pois o Al^{+3} apresenta toxicidade ao desenvolvimento de plantas e organismos heterotróficos do solo. Pela elevada afinidade que esse elemento possui pelos grupamentos carboxílicos e fenólicos (Stumm, 1992; Hanke & Dick, 2017a), é provável que o Al^{+3} se apresente na forma de complexos metalorgânicos na estrutura do BC, o que levaria a um retardo de sua disponibilização ao solo pelo processo de degradação microbiana dos materiais pirolisados. Resultados similares também foram observados por outros autores (Andrade et al., 2006; Cross & Sohi, 2011).

O teor total de Fe nos BCs variou de 402 a 1689 mg kg^{-1} e, entre biomassa e BC, foram observados valores mais semelhantes do que os observados para elementos anteriormente discutidos (Tabela 1). Ao contrário das tendências verificadas para o Ca^{+2}, Mg^{+2}, K^{+}, P e Al^{+3}, o teor total de Fe foi menor no BC a 550 ºC do que na temperatura de pirólise mais baixa (Tabela 1). Entretanto, essas variações foram menos expressivas do que nos outros elementos químicos. Esses resultados indicam uma maior taxa de recuperação do Fe durante o processo de pirólise, que parece perder eficiência com o aumento da temperatura de pirólise. Por sua vez, o Mn apresentou valores, tanto na biomassa quanto nos BCs, bastante inferiores do que os demais elementos determinados (Tabela 1), sendo observada uma tendência similar ao verificado para o Fe, ou seja, menor recuperação do elemento do BC a 550 ºC do que em 400 ºC, relativamente à biomassa original.

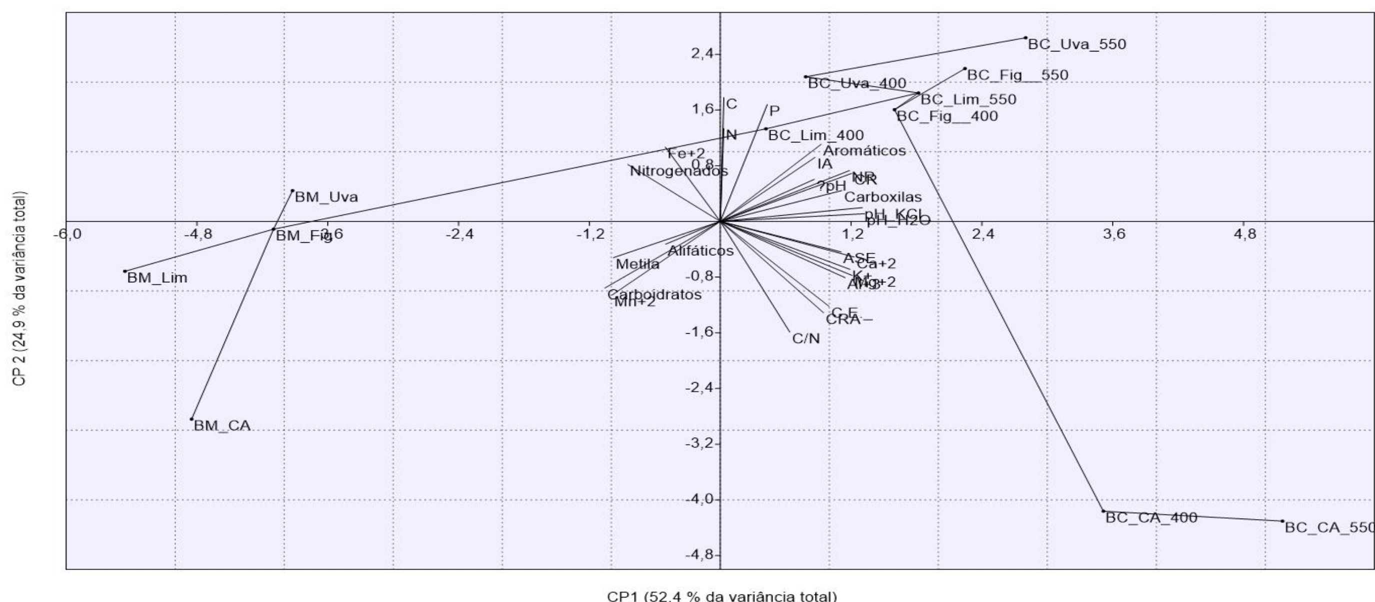
Os elementos Fe e Mn estão incluídos no grupo dos micronutrientes essenciais e sua preservação nos materiais pirolisados indica que os BCs também podem ser fonte dessa categoria de elementos para as plantas. Entretanto, é importante salientar que, dependendo do estágio de oxidação desses metais (Fe^{+2} e Mn^{+2}), que pode variar em função das condições físico-químicas do meio, esses elementos podem apresentar efeitos tóxicos para o metabolismo dos organismos edáficos. De qualquer forma, a elevada afinidade que os metais do grupo de transição apresentam por determinados grupamentos orgânicos também condiciona sua complexação/quelação, diminuindo sua biodisponibilidade. Através da complexação dos metais e semimetais (Fe, Mn e Al, por exemplo) pode ocorrer um aumento da estabilidade dos grupamentos orgânicos, por meio da interação dos ligantes. Assim, a complexação desses íons pode contribuir com o aumento da estabilidade estrutural à degradação microbiana e, consequentemente, ocasionar um incremento do tempo de residência do C no solo, após a aplicação desses materiais.

3.4 Análise de Componentes Principais - ACP

A análise de componentes principais (ACP) explicou 77,3 % da variância total dos dados, sendo que 52,4 % da variância está contida no CP 1 (eixo “x” do diagrama de ordenação) e 22,9 % no CP 2 (eixo “y”) (Figura 3). O resultado do teste de reamostragem Bootstrap, que testa a estabilidade probabilística do padrão

de ordenação obtido, foi significativo ($p < 0,05$) para os dois primeiros componentes principais, considerando-se dez mil interações com reposição.

Figura 3 – Diagrama de ordenação por Componentes principais envolvendo variáveis (atributos químicos, físicos e físico-químicos dos tipos de biomassa e biocarvões produzidos) e unidades amostrais (biomassa e tipos de biocarvão) CP1 = componente principal 1 (eixo “x”); CP 2 = componente principal 2 (eixo “y”). (Obs: BM = biomassa; CA = casca de arroz; Lim = Poda de limoeiro; Uva = Bagaço de uva; Fig = Poda de Figueira; BC = Biocarvão; demais atributos seguem a descrição das informações gráficas anteriores).



Dessa forma, o padrão de variáveis e unidades amostrais disperso no diagrama de ordenação é estável e pode ser discutido.

Com base nos coeficientes de correlação entre variáveis e eixos de ordenação (Tabela 3) (componentes principais), as variáveis que mais fortemente definiram o CP 1 (eixo “x”, que explica a maior proporção da variação dos dados) foram: pH H_2O; pH KCl; ΔpH; C.E.; CRA; CR; NR; ASE; Ca^{+2}; Mg^{+2}; K^{+}; Mn^{+2}; Al^{+3}; alifáticos; carboxilas; aromáticos; nitrogenados; metila; carboidratos e; IA. Por sua vez, o CP 2 foi definido mais fortemente pelas combinações lineares entre C, N, C/N, Fe^{+2} e P. Dessa forma, o CP 1 é uma variável sintetizada que representa a composição molecular dos materiais (grupamentos químicos) e seus reflexos nos fenômenos de superfície e estruturais (retenção de água na superfície e poros, cargas elétricas, troca iônica e formação de complexos metal-orgânicos), ao passo que o CP 2 representa uma variável que expressa a composição elementar de C e N, somada a combinação dos elementos Fe^{+2} e P. Como o CP 1 contém a maior proporção da variância total (52,4 %), isso sugere que o efeito da pirólise é substancialmente mais expressivo na modificação da composição molecular dos materiais e, assim, na modificação dos fenômenos de sorção diretamente relacionados (eixo “x”) do que na diferenciação dos teores de C e N das amostras (CP 2, eixo “y”).

Em relação ao CP 1 (eixo “x”), as unidades amostrais que se deslocam positivamente em relação à

origem apresentam uma tendência de enriquecimento de Carboxilas e Aromáticos estruturais, bem como de ampliação da ASE, CRA, C.E. e retenção de nutrientes (Ca^{+2}, Mg^{+2} e K^{+}) e Al^{+3} via mecanismo de troca iônica. Amostras que estejam localizadas negativamente em relação à origem tendem a um enriquecimento maior em Carboidratos, grupos alifáticos e metílicos, mas com uma menor capacidade de retenção de água, menor área superficial e capacidade de retenção de nutrientes inferior. Já em relação ao CP 2 (eixo "y"), as amostras que aparecem deslocadas acima da origem (sentido positivo) apresentam maior teor de C, N, P e Fe^{+2}, assim como uma menor relação C/N dos que aparecem abaixo da origem.

Tabela 3 – Coeficientes de correlação linear entre as variáveis utilizadas e os eixos de ordenação "x" e "y" (Componentes principais 1 e 2).

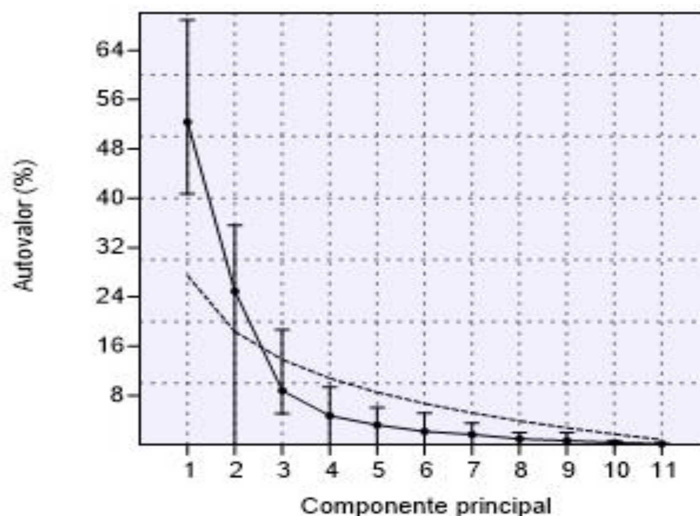
Variável / Componente Principal	CP 1	CP 2
pH H_2O	0,99	0,06
pH KCl	0,97	0,10
ΔpH	0,64	0,31
C.E.	0,74	-0,63
CRA	0,70	-0,67
C	0,02	0,91
N	0,02	0,69
C/N	0,47	-0,82
CR	0,90	0,35
NR	0,88	0,38
ASE	0,83	-0,22
Ca^{+2}	0,92	-0,26
Mg^{+2}	0,90	-0,40
K^{+}	0,89	-0,35
Mn^{+4}	-0,74	-0,54
Fe^{+3}	-0,38	0,55
Al^{+3}	0,85	-0,42
P	0,32	0,86
Alifáticos	-0,37	-0,17
Carboxilas	0,83	0,23
Aromáticos	0,69	0,57
Nitrogenados	-0,63	0,42
Metila	-0,73	-0,27
Carboidratos	-0,79	-0,49
IA	0,65	0,47

*Obs: atributos seguem a descrição das informações gráficas anteriores.

A partir da ACP, puderam ser observadas algumas condições importantes, sendo essas: i) maior similaridade entre os BCs produzidos a partir de resíduos de limoeiro, figueira e bagaço de uva, comparativamente ao produzido de casca de arroz; ii) a variação da temperatura de pirólise foi responsável por uma maior variação dos BCs na seguinte ordem: bagaço de uva > casca de arroz > limoeiro > figueira (distância euclidiana relacionada ao comprimento da aresta de ligação entre essas unidades amostrais no diagrama de

ordenação). Assim, foi confirmado que alguns materiais são mais suscetíveis à variação de temperatura dos processos pirolíticos; iii) a pirólise foi responsável por expressiva variação dos atributos que controlam os fenômenos de superfície, tendo os BCs maior reatividade do que as formas de biomassa originais; iv) a pirólise apresentou maior capacidade de concentrar C nos BCs produzidos a partir de biomassa lenhosa do que com uso de casca de arroz.

Figura 4 – Teste de Reamostragem Bootstrap mostrando a estabilidade dos primeiros componentes principais apresentados no Diagrama de ordenação (média dos eixos que aparecem abaixo da linha tracejada são consideradas estáveis a $p < 0,05$).



Esses resultados sugerem uma possibilidade de exploração de BCs, a partir de diferentes fontes de biomassa, a depender do interesse em suas funcionalidades distintas. Em outras palavras, BCs com maior capacidade de retenção de água podem ser explorados em condições de clima mais seco e BCs com maior capacidade de retenção de nutrientes podem ser utilizados em regiões onde ocorrem solos mais ácidos e intemperizados. Da mesma forma, materiais mais resistentes a degradação microbiana pode ser visada para aplicação em condições de clima mais quente e úmido, onde, naturalmente, os processos de decomposição da MOS são mais rápidos e intensos.

Assim, as expressivas variações dos atributos de diferentes tipos de BC revelam um potencial de pesquisa para diferentes regiões do Brasil, sobretudo nas áreas do conhecimento com foco no aproveitamento de resíduos no setor agropecuário. A temática da gestão dos resíduos produzido mundialmente tem expressivas discussões atuais, principalmente pelo aumento excessivo de resíduos gerados e consequentemente os problemas que estes podem causar quando gerenciados de forma negligente (Pinto et al., 2020). A produção global de resíduos é um desafio atual entre vários estudiosos, pois sem o adequado tratamento e destinação estes podem apresentar riscos ao meio ambiente (Dorigo & Saron, 2019). A reciclagem de resíduos representa inúmeros benefícios e minimiza o problema ambiental que representa seu descarte inadequado (Toscan et al., 2018).

4. Conclusão

O reator de pirólise, desenvolvido a baixo custo de produção, foi eficiente na produção de BC a partir de diferentes tipos de biomassa vegetal. Além disso, o processo pirolítico foi capaz de aumentar a

complexidade química dos materiais (maior aromaticidade), resultando em produtos potencialmente mais recalcitrantes e reativos (mais intensidade de carboxilas e ASE) do que as fitomassas originais.

Entre os tipos de materiais utilizados, os BCs apresentaram características expressivamente distintas no que se refere a atributos químicos, físicos e físico-químicos, resultando em variação das funcionalidades dos BCS. Dessa forma, dependendo das condições, é possível a utilização de materiais distintos para a produção de BCs que sejam mais aptos a retenção de água, controle de componentes da acidez, retenção e disponibilização de nutrientes ou ampliação do reservatório de C no solo.

As diferenças na dinâmica de transformação do material são dependentes da temperatura de pirólise, sendo que para o bagaço de uva e casca de arroz, a alteração estrutural e elementar foi mais sensível à variável temperatura do que para os resíduos de limoeiro e figueira. Os BCs produzidos a temperatura de 550 ºC apresentaram maior aromaticidade do que os materiais produzidos a 400 ºC. Por fim, essas informações podem subsidiar futuros estudos de pirólise com foco na produção de BCs, a partir de resíduos de baixo custo e presentes na propriedade agrícola familiar, a serem empregados na resolução de problemas relacionados a deficiências químicas, físicas e biológicas em diferentes processos nos agroecossistemas.

.

5. Referências

Alho, C. F. B. V.; Cardoso, A. S.; Alves, B. J. R.; Novotny, E. H. (2012) Biochar and soil nitrous oxide emissions. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. 47:722-725.

Andrade, C. A.; Oliveira, C.; Cerri, C. C. (2006). Cinética de degradação da matéria orgânica de biossólidos após aplicação no solo e relação com a composição química inicial. **Bragantia**, 65:659-668. doi:10.1590/S0006-87052006000400017.

Basso, A. S.; Miguez F. E.; Laird, L. A.; Horton A.; Westgate M. A. (2013). Assessing potential of biochar for increasing water–holding capacity of sandy soils. **Bioenergy**, 5:132–143.

Brewer, V. J.; Chuang, C. A.; Masiello, H.; Gonnermann, X.; Gao, B.; Dugan N. (2014). New approaches to measuring biochar density and porosity. **Biomass Bioenergy**, 66:176-185.

Brum, S. S. (2007). **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais**. 138 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) -Universidade Federal de Lavras, Lavras.

Castro, G. R. (2003). **Síntese, caracterização e aplicação de celulose funcionalizada com ligante p-Aminobenzoico em pré-concentração de íons metálicos**. 2003. 57 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)-Universidade de São Paulo, São Paulo.

Chefetz, B.; Hatcher, P.; Hadar, Y.; Chen, Y. (1996). Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. **J Environ Qual.**, 25:776-85. doi:10.2134/jeq1996.00472425002500040018x

Chen, D.; Kyo; J. R.; Laws, R. O. (2015). Bamboo pyrolysis using TG-FTIR and a lab-scale reactor: analysis of pyrolysis behavior, product properties, and carbon and energy yields. **Fuel**, London, 148:79-86.

Couto, G. M.; Dessimoni, A.L.A.; Bianchi, M. L.; Perígolo, D.M.; Trugilho, P. F. (2012). Use of sawdust *Eucalyptus* sp. in the preparation of activated carbons. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, 36:69-77.

Couto, A. M.; Trugilho, P. F.; Napoli, A. Lima, J. T.; Silva, J. R. M.; Protásio, T. P. (2015). Qualidade do carvão vegetal de *Eucalyptus* e *Corymbia* produzido em diferentes temperaturas finais de carbonização. **Scientia Forestalis**, 43:817-831.

Cross, A.; Sohi, S. P. (2011). The priming potential of biochar products in relation to labile carbon contents and soil organic matter status**. Soil Biology and Biochemistry**, 43:2127-2134 doi:10.1016/j.soilbio.2011.06.016.

Dick, D. P.; Santos, J. H. Z.; Ferranti, E. M. (2003). Chemical characterization and infrared spectroscopy of soil organic matter from two southern Brazilian soils **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. 27:29-39. doi:10.1590/S0100-06832003000100004.

Dorigo, S, Saron, A. (2019). Aproveitamento do resíduo da borra de café em substituição à solução nutriente para cultivo de alface hidropônica. InterfacEHS, 14(2).

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (1997). **Manual de métodos de análise de solo**. 2ª ed. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos.

Gerzabek, M. H.; Antil, R.S.; Koügel-Knabner, I.; Knicker, H.; Kirchmann, H.; Haberhauer, G. (2005). Howare soil use and management reflected by soil organic matter characteristics: A spectroscopic approach. **Eur J Soil Sci**. 57:485-94. doi:10.1111/j.1365-2389.2006.00794.x

Hanke, D.; Dick, D. P. (2017a) Organic matter stocks and the interactions of humic substances with araucaria moist forest soil metals with humic and hístic horizons. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 41: 1616-1628.

Hanke, D.; Dick, D. P. (2017b). Aggregate stability in soil with humic and histic horizons in a toposequence under Araucaria Forest. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 41:1603-1615.

Hanke, D., da Silva Nascimento, S. G., Ribeiro, T., & Barbier, A. L. (2020). Seria o biocarvão uma alternativa potencial para o desenvolvimento da agricultura familiar? Uma tentativa de consolidação de tecnologias sociais com foco na dinâmica do C no solo. Cadernos de Agroecologia, 15(2).

Ibrahim, N. A.; Hadithon, K. A.; Abdan, K. (2010). Effect of fiber treatment on mechanical properties of kenaf fiber-ecoflex composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites, Westport**, 29:2192-2198.

Jin, Y.; Liang, X. Q.; He, M. M.; Liu, Y.; Tian, G. M.; Shi, J. Y. (2016). Manure biochar influence upon soil properties, phosphorus distribution and phosphatase activities: a microcosm incubation study. **Chemosphere**, 142:128–135.

Leal, O.A.; Dick, D.P.; Lombardi, K.C.; Maciel, V.G.; González-Pérez, J.A.; KNICKER, H. (2015). Soil chemical properties and organic matter composition of a subtropical Cambisol after charcoal fine residues incorporation. **Journal of Soils and Sediments**, 34:1116:1127.

Lehmann, J. (2007). A handful of carbon. **Nature**, 447:143-44.

Lehmann, J.; Joseph, S. (2009). Biochar for environmental management: an introduction. In: (Ed.). **Biochar for environmental management science and technology**. New York: Earthscan. p.1–9.

Mangrich, A. S.; Maia, C. M. B. F.; Novotny, E. H. (2011). Biocarvão - As terras pretas de índios e o sequestro de carbono. **Ciência Hoje**, 47:48-52.

Martins Filho, M. C. F., Hanke, D., da Silva Nascimento, S. G., DE Ávila, M. R., & Manriquez, D. E. T. (2020). Efeito da aplicação da cinza da casca de arroz sobre atributos de solo sob pastagem. **Revista Agroecossistemas**, 11(2), 146-163.

Miyazawa, M.; Pavan, M. A.; Muraoka, T.; Carmo, C. A. F. S.; Mello, W. J. Análises químicas de tecido vegetal. (1999). In: SILVA, F. C. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia / Rio de Janeiro: Embrapa Solos/Campinas:

Embrapa Informática Agropecuária. p.171-223.

Nelson, D. L.; COX, M. Lehninger. (2002). **Princípios de Bioquímica**. 3ed. São Paulo: Sarvier. 1009p.

Novotny, E. H.; Auccaise, R.; Velloso, M. H. R.; Corrêa, J. C.; Higarashi M. M.; Abreu, V. M. N; Rocha, J. D.; Kwapinski, W. (2012). Characterization of phosphate structures in biochar from swine bones. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 47:672-6.

Novotny, E. H.; Maia, C. M. B. F.; Carvalho, M. T. M.; Madari, B. E. (2015) Biochar: pyrogenic carbon for agricultural use: a critical review. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 39:321–344. doi: 10.1590/01000683rbcs20140818

Oliveira, F. A.; Medeiros, J. F.; Oliveira, M. K. T.; Souza, A. A. T.; Ferreira, J. A.; Souza, M. S. (2013). Interaction between water salinity and biostimulant in the cowpea plants. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental,** 17:465-471.

Park J. H.; Choppala, G. H.; Bolan, N. S.; Chung J. W.; Chuasavathi, T. (2011). Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. **Plant Soil**. 348:439–451.

Paula, L. E. R. E.; Trugilho, P. F.; Napoli, A.; Bianchi, M. L. (2011). Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Cerne**, 17:237-246.

Petter, F. A.; Junior, B. H. M.; Andrade, F. R.; Schossler, T. R.; Gonçalves, L. G.; Marimon, B. S. (2012). Biochar como condicionador de substrato para a produção de mudas de alface. **Revista Agrarian**, 17:243-250.

Protásio, T. D. P.; Melo, I. C. N. A.; Guimarães Junior, M.; Mendes, R. F.; Trugilho, P. F. (2013). Thermal decomposition of torrefied and carbonized briquettes of residues from coffee grain processing. **Ciência e Agrotecnologia**, 37:221-228.

Santos, L. C.; Carvalho, A. M. M. L.; Pereira, B. L. C.; Oliveira, A. C; Carneiro, A. C. O.; Trugilho, P. F. (2012). Propriedades da madeira e estimativas de massa, carbono e energia de clones de *Eucalyptus* plantados em diferentes locais. **Revista Árvore**, 36:971-980.

Seye, O.; Cortez, L. A. B.; Gómez, E. O. (2003). Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. **Energia no Meio Rural**, 12:37-51.

Spokas, K A. (2010). Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratios. **Carbon Manage**. 1:289-303.

Stumm W. **Chemistry of the solid-water interface**. New York: John Wiley; 1992.

Pinto, W. L. H., de Moraes, C. S. B., Capparol, D. C. A., de Oliveira, J. C., de Mattos Ansanelli, S. L., & Dolphine, L. M. (2020). Gestão municipal de resíduos sólidos e proposta de indicadores de sustentabilidade. **Brazilian Applied Science Review**, 4(1), 70-111.

Toscan, E., Vanin, A. B., Frinhani, E. D. M. D., & Marquezi, S. L. (2018). Potencial de utilização de resíduos da agricultura para a produção de embalagens biodegradáveis. **Anuário Pesquisa e Extensão Unoesc Joaçaba**, 3, e16663-e16663.

Veiga, T. R. L. A; Lima, J. T.; Dessimoni, 1. L. A.; Pego, M. F. F.; Soares, J. R.; Trugilho, P. F. (2017). Different plant biomass characterizations for biochar production. **Cerne**, 23:529-536. doi:10.1590/01047760201723042373.

Verheijen, F.; Jeffery, S.; Bastos, A.C.; Velde, M. Van Der; Diafas, I. (2010). Biochar application to soils: a critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions. Luxembourg: **European**

Commission. 149p.

Wang, J.; Pan, X.; Liu, Y; Zhang, X.; Xiong, Z. (2012). Effects of biochar amendment in two soils on greenhouse gas emissions and crop production. **Plant and Soil**, 47:112-128.

Zeng, K.; Minh; D. P.; Gauthier, D.; Weiss-Hortala, E.; Nzihou, A., Flamant G. (2015). The effect of temperature and heating rate on char properties obtained from solar pyrolysis of beech wood. **Bioresource Technology**, 182:114-119.

Zhao, L.; Cao, X.; Mašek, O.; Zimmerman, A. (2013). Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. **J Hazard Mater**. 257:1-9.